

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003252

International filing date: 22 February 2005 (22.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-054372
Filing date: 27 February 2004 (27.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

15. 3. 2005

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月27日
Date of Application:

出願番号 特願2004-054372
Application Number:

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

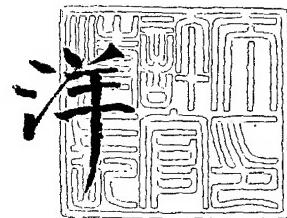
JP 2004-054372

出願人 横浜ゴム株式会社
Applicant(s): 日本ゼオン株式会社

2005年 4月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P2002197
【提出日】 平成16年 2月27日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08L 9/00
 B60C 1/00

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 網野 直也

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内
【氏名】 中村 昌生

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内
【氏名】 遠藤 孝一

【特許出願人】
【識別番号】 000006714
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 000229117
【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 吉賀 哲次

【選任した代理人】
【識別番号】 100105706
【弁理士】
【氏名又は名称】 竹内 浩二

【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 209382
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9801418
【包括委任状番号】 0318018

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

天然ゴム 10～60重量部、シス 1,4-構造を 90 重量%以上含むポリブタジエンゴム 20～75重量部およびトルエン膨潤指数が 16～70 の共役ジエン系ゴムゲル 40～5 重量部を含むゴム組成物を、タイヤトレッド押出物の両端部に配した空気入りタイヤ。

【請求項 2】

前記共役ジエン系ゴムゲルが、共役ジエン単量体単位 75～99 重量%および芳香族ビニル単量体単位 25～1 重量%からなる、請求項 1 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 3】

前記共役ジエン系ゴムゲルが、共役ジエン単量体単位 75～98.95 重量%、芳香族ビニル単量体単位 25～1 重量%、多官能性単量体単位 0.05～1.5 重量%および他のエチレン性不飽和単量体単位 0～20 重量%からなる、請求項 1 または 2 に記載の空気入りタイヤ。

【書類名】明細書

【発明の名称】空気入りタイヤ

【技術分野】

【0001】

本発明は、空気入りタイヤに関し、更に詳細には、空気入りタイヤに備えられるトレッドの両端部における押出加工性および押出寸法安定性の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

タイヤトレッドは、通常押出成形されるが、押出時にトレッド端部にひび割れが度々発生し、その後工程におけるタイヤ成形精度が悪化する問題点があった。この押出加工性を改善するために、1,2-シンジオタクティックポリブタジエンなどの微結晶を配合する技術が知られているが、トレッド端部やサイド部のように大きな変形が加わる部分に使用する場合には、耐久性が問題になることが屢々あった。

【0003】

本願発明の共同出願人による特許文献1には、新規なトルエン膨潤指数が16～70である共役ジエン系ゴムゲル、並びに当該ゴムゲルを硫黄で架橋し得るゴムに配合して、良好な機械特性を保持したまま、優れた耐摩耗性、低発熱性を示すゴム組成物が得られることが開示されている。しかしながら、当該発明では、当該ゴムゲルを、特定量のシス1,4一構造を90重量%以上含むポリブタジエンゴムと共にジエン系ゴムに配合して、トレッド押出物の両端部における押出加工性および寸法安定性を改良する技術は提示していない。

【0004】

また、特許文献2には、SBRゴムゲル（トルエン膨潤指数：1～15）をジエン系ゴムに配合したゴム組成物をタイヤトレッドに用いることが開示されている。しかしながら、このゴム組成物に配合されるSBRゴムゲルは、トルエン膨潤指数が1～15と低い、即ちゲル化度が高いもので、本発明に使用するものと異なり、その配合目的も異なるものである。

【0005】

また、特許文献3には、高硬度ゴムの良好な加工性および高いスコーチ耐性などを改良するために、二重結合を有するゴム（具体的には、NR、SBR、BR等）に、ガラス転移温度が-60℃より低いポリブタジエンゴムの粒子（具体的には、トルエン膨潤指数が1～50のゴムゲル）を配合する技術が提案されている。そして、これを配合するとダイスウェルが低下することが開示されている。しかしながら、ポリブタジエンゴムの粒子では、本発明の目的に対しては不十分である。

【0006】

更に、特許文献4には、ゲル化ゴム（トルエン膨潤指数：16～150）を配合したジエン系ゴム組成物を、ウェット性能、低転動抵抗性に優れたタイヤに用いることが開示されている。しかしながら、当該発明では、このゲル化ゴムをシス1,4一構造を90重量%以上含むポリブタジエンと併用すること、および当該ゴム組成物をトレッドの両端部に配して使用することの開示はない。

【0007】

【特許文献1】特開2002-60437号公報

【特許文献2】特開平10-204217号公報

【特許文献3】特開2001-354807号公報

【特許文献4】特開2001-139729号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明では、空気入りタイヤに備えられるトレッドの両端部における屈曲疲労性を維持しつつ、その押出加工性および押出寸法安定性を改良した空気入りタイヤを提供すること

を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

【0009】
本発明によれば、天然ゴム10～60重量部、シス1,4-構造を90重量%以上含む
ポリブタジエンゴム20～75重量部およびトルエン膨潤指数が16～70の共役ジエン
系ゴムゲル40～5重量部を含むゴム組成物を、タイヤトレッド押出物の両端部に配した
空気入りタイヤが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

100101

【0010】
本発明では、シス1,4-構造を90重量%以上含むポリブタジエンゴム20~75重量部とを配合し、トルエン膨潤指数が16~70の共役ジエン系ゴムゲル40~5重量部とを配合したゴム組成物をトレッドの両端部に配すると、押出加工時に押出端部のひび割れ、いわゆるエッジ切れを抑制し、かつトレッド押出物の寸法安定性を高めてタイヤの成形精度を高めることを見出したものである。

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

【0011】 タイヤショルダー部は、タイヤの転動により屈曲疲労を受ける。本発明の空気入りタイヤでは、トレッドの両端部に十分な耐疲労性を備えさせるために、天然ゴム10~60重量部とシス1,4-構造を90重量%以上含むポリブタジエンゴム20~75重量部のブレンドゴムにトルエン膨潤指数が16~70の共役ジエン系ゴムゲル40~5重量部を配合したゴム組成物を配することが好ましく、また、タイヤの発熱や転がり抵抗を悪化させないためには、当該ゲルゴムに含まれる芳香族ビニル単量体単位は25~1重量%とすることが好ましい。

[0 0 1 2]

【0013】

【0013】 上記本発明で使用するトルエン膨潤指数が16～70である共役ジエン系ゴムゲルは、共役ジエン単量体単位75～99重量%および芳香族ビニル単量体単位25～1重量%からなるものが好ましく用いられ、更に、共役ジエン単量体単位75～98.95重量%および芳香族ビニル単量体単位25～1重量%、多官能単量体単位0.05～1.5重量%および他のエチレン性不飽和単量体単位0～20重量%からなるものがより好ましく用いられる。

[0 0 1 4]

【0014】前記共役ジエン単量体単位としては、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン等が挙げられる。1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエンが好ましく、1,3-ブタジエンが最も好ましい。当該単量体単位が75重量%未満であると低発熱性が悪化するので好ましくない。99重量%を超えると押出加工性改善効果が不十分である。

[0 0 1 5]

前記芳香族ビニル単量体単位としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-

メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-p-メチルスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2-メチル-4,6-ジクロロスチレン、2,4-ジブロモスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。スチレンが好ましい。当該単量体が1重量%未満であると押出加工性改善効果が不十分であり、25重量%を超えると低発熱性が悪化する。

[0016]

前記多官能性単量体としては、ゲル構造を効率よく形成するために用いられ、少なくとも2個、好ましくは2～4個の共役ジエン単量体と共に重合しうる炭素-炭素二重結合をもつ化合物が用いられる。例えば、ジイソプロペニルベンゼン、ジビニルベンゼン、トリアリル酸ジイソプロペニルベンゼン、トリビニルベンゼンなどの多価ビニル化合物；アクリル酸ジイソプロペニルベンゼン、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸アリルなどの α , β -エチレン性不飽和カルボニル、イソシアヌル酸の不飽和エステル化合物；フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、トリメリット酸トリアリル等の多価カルボン酸の不飽和エステル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレンエチレングリコールジメタクリレートなどの多価アルコールの不飽和エステル化合物；1,2-ポリグリコールジメタクリレートなどの多価アルコールの不飽和エステル化合物；1,6-ヘキサエノン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、N,N'-m-フェニルマレイミド等が挙げられる。当該多官能性単量体単位の使用は任意であるが、16～70のトルエド等が挙げられる。当該多官能性単量体単位の配合は任意であるが、1.1～1.5重量%の配合が好ましい。

【0017】

前記他のエチレン性不飽和単量体単位としては、例えば、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体、 α , β -エチレン性カルボン酸アミド単量体、およびオレフィン単量体等が挙げられる。当該任意成分の他のエチレン性不飽和単量体単位が20重量%を超えると、機械的特性、耐摩耗性および低発熱性を併せ持つゴム架橋物が得られないもので、好ましくない。

[0018]

【0018】本発明で用いる共役ジエン系ゴムゲルにおけるトルエン膨潤指数は、ゲルのトルエン膨潤時の重量と乾燥時の重量から、(ゲルのトルエン膨潤時の重量) / (乾燥時の重量)として計算される。具体的には、以下のようにして測定する。即ち、共役ジエン系ゴムゲルを遠心分離機により、400,000m/秒²以上の遠心力がかかる条件で遠心分離し、膨潤したゲルを湿潤状態で秤量し、次いで70℃で恒量になるまで乾燥し、乾燥後のゲルを再秤量する。これらの秤量値から、(湿潤状態でのゲル重量) / (乾燥後のゲル重量)で計算してトルエン膨潤指数を求める。

[0019]

[0020]

本発明の共役ジエン系ゴムゲルの製造方法は、特に限定されるものではなく、(1) 案橋性単量体を用いて乳化重合により直接重合する、(2) 乳化重合反応を高転化率、例えば、転化率 90 重量% 程度以上まで継続することによりラテックス粒子中でゲル構造を生

成させる、(3)乳化重合で製造されたゲル構造をもたないジエン系ゴムラテックス粒子を架橋作用を有する化合物で後架橋させる、(4)溶液重合で得られたゴム重合体の有機溶剤溶液を水中で乳化剤の存在下に乳化し、得られた乳化物を、有機溶剤を除去する前または除去した後に、架橋作用を有する化合物で後架橋させるなどの方法によって製造できるが、前記(1)の架橋性単位体を用いて乳化重合により直接製造する方法が好ましく、その場合、重合温度は0～60℃、好ましくは5～40℃、更に好ましくは10～30℃である。過度に温度が高いと架橋の制御が難しくなり、低いと生産性が落ちる。重合転化率は、通常10～90%で、好ましくは50～80%、更に好ましくは60～75%である。過度に低いと所定のトルエン膨潤指数をもったゴムゲルが得られず、過度に高いと架橋が進み、所望の膨潤指数が得られないため、機械的特性が悪化するので好ましくない。

【0021】

本発明のゴム組成物には、更に、加硫または架橋剤、加硫または架橋促進剤、カーボンブラック、シリカ等の補強剤、各種オイル、老化防止剤、充填剤、軟化剤、可塑剤等のタイヤ用に配合される各種添加剤を配合することができ、これら添加剤の配合量も、本発明の目的に反しない限り、一般的な量とすることができる。

【実施例】

【0022】

以下、実施例および比較例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【0023】

共役ジエン系ゴムゲルの製造

耐圧反応容器中に、水180重量部、乳化剤として不均一口ジン酸カリウムおよび脂肪酸ナトリウムを合計で4重量部、塩化カリウム0.1重量部、以下の表1に示す各单量体および連鎖移動剤(ターシャリードテシルメルカプタン)を仕込み、攪拌しながら内温を12℃とした後、ラジカル重合開始剤としてクメンハイドロパーオキサイド0.1重量部、ソジウム・ホルムアルデヒド・スルホキシレート0.15重量部および硫酸第二鉄0.04重量部を添加して重合反応を開始した。重合転化率がおよそ50%の時に、追加連鎖移動剤を表1のとおり添加した。重合転化率が約70%になるまで12℃で反応を継続した後、ジエチルヒドキシルアミン0.1重量部を添加して重合反応を開始した。次いで、加温し、減圧下で約70℃にて水蒸気蒸留により残存单量体を回収した後、生成共重合体100重量部に対して、乳化剤で乳化した0.1重量部相当の老化防止剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製IRGANOX 1520L)を添加した。次いで、得られたラテックスを塩化ナトリウム/硫酸溶液中に加え凝固した。生成したクラムを取り出し、十分に水洗した後、50℃減圧下で乾燥し、共役ジエン系ゴムゲルを得た。

【0024】

【表1】

表1

	ステレン-ブタジ エンゴムゲル-1 (重量部)	ステレン-ブタジ エンゴムゲル-2 (重量部)	ステレン-ブタジ エンゴムゲル-3 (重量部)	ポリブタジエン ゴムゲル (重量部)
1, 3-ブタジエン	92.7	85	93.4	99.7
ステレン	7	14.7	5	—
ジビニルベンゼン	0.3	0.3	1.6	0.3
連鎖移動剤	0.29	0.28	0.29	0.29
追加連鎖移動剤	0.01	0.01	0.01	0.01

【0025】

試験サンプルの作製

以下の表2に示す硫黄と加硫促進剤を除く配合成分を1.7Lの密閉型バンパリーミキサーで5分間混練して、160℃の温度に達したときに放出したマスターバッチに硫黄と加硫促進剤を加え、8インチのオープンロールで混練してゴム組成物を得た。このゴム組成物の一部を「ダイスウェル試験」および「エッジ切れ試験」の測定試料に供した。次いで、残余のゴム組成物を15cm×15cm×0.2cmの金型中において160℃で、30分間プレス加硫して試験片（ゴムシート）を作製し、これを「定歪疲労試験」に供した。

【0026】

試験方法

1) 定歪疲労試験：JIS K 6270に準拠して、3号ダンベルに100%の歪を繰返し与え、破断回数を測定した。破断回数の測定は、n=6を行い、それぞれの破断回数より正規確率分布による50%残存確率を求め、比較例1を100として指数で示した。数値が大きい程、疲労寿命が長い。

2) ダイスウェル試験：モンサントプロセサビリティーテスターを用いて、温度100℃、L/D=20:1、剪断速度 100 sec^{-1} の条件下でダイスウェルを測定した（L：キャピラリーの長さ、D：キャピラリーの直径）。

3) エッジ切れ試験：185/65R14サイズのタイヤトレッドのウイングチップ部に、上記ゴム組成物を用いて押出を実施し、エッジ切れの有無を調べた。大は、エッジ部の亀裂が5mmを超える、小は、エッジ部の亀裂が0~5mm、無は、亀裂が無かったことを示す。

【0027】

実施例1~4および比較例1~4

結果を表2に示す。

【表2】

表2

	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2	比較例4	実施例3	実施例4
NR ⁽¹⁾	50	50	47	30	30	30	30	20
BR ⁽²⁾	50	50	50	50	50	50	50	50
1.2-シンジオタクチック結晶含有BR ⁽³⁾								
ステレン-ブタジエンゴムゲル-1 ⁽⁴⁾								
ステレン-ブタジエンゴムゲル-2 ⁽⁵⁾								
ステレン-ブタジエンゴムゲル-3 ⁽⁶⁾								
ステレン-ブタジエンゴムゲル-1 ⁽⁷⁾								
ポリブタジエンゴムゲル-1 ⁽⁸⁾								
力ーボンブラック								
老化防止剤 ⁽⁹⁾								
ワックス ⁽¹⁰⁾								
亜鉛華 ⁽¹¹⁾								
ステアリン酸 ⁽¹²⁾								
プロセスオイル ⁽¹³⁾								
加硫促進剤 ⁽¹⁴⁾								
硫黄 ⁽¹⁵⁾								
定歪疲労	(指數)	100	96	100	100	100	93	100
ダイスウェル	(%)	53	45	52	45	44	42	48
エッジ切れ		大	無	小	無	無	小	無

- (日本ゼオン製) (日本ゼオン製)
 (シス=98重量%) (シス=98重量%)
 2) : Nipol 1220 BR (シス含量=98重量%)
 1.2重屈%含有BR
 (トルエン不溶分: 7.8重量%)
 ブタジエン結晶
 (トルエン膨潤指數: 2.5、
 トルエン不溶分: 7.9重量%)
 RSS#3
 1) : VCR 412 : 1.2-シンジオタクチックベンゼン量: 0.3重量%、
 トルエン不溶分: 7.9重量%
 3) : 5重量%、ジビニルベンゼン量: 0.3重量%、
 トルエン不溶分: 7.9重量%
 4) : 結合スチレン量: 1.2重量%、ジビニルベンゼン量: 0.3重量%、
 トルエン不溶分: 9.2重量%
 4) : 結合スチレン量: 1.6重量%、
 トルエン不溶分: 4、トルエン膨潤指數: 4、
 トルエン不溶分: 9.2重量%
 5) : 結合スチレン量: 4重量%、ジビニルベンゼン量: 1.6重量%、
 トルエン不溶分: 7.8重量%
 6) : 結合スチレン量: 4重量%、ジビニルベンゼン量: 0.3重量%、
 トルエン膨潤指數: 2.3、トルエン不溶分: 7.8重量%
 7) : SHOBLACK N 339 (昭和キャボット製)
 8) : SANTOFLEX 6PPD (FLEXSYS製)
 9) : サンノック (大内新興化学工業製)
 10) : 酸化亜鉛3種 (正同化学工業製)
 11) : ピーズステアリン酸 (日本油脂製)
 12) : テリックス3号 (昭和シェル石油製)
 13) : SANTOCURE NS (FLEXSYS製)
 14) : 金華印油入微粉硫黃 (鶴見化学工業製)
 15) :

【0028】

以上の結果によれば、タイヤトレッドの両端部における屈曲疲労性を維持しつつ、その押出加工性および押出寸法安定性を改良した空気入りタイヤが得られることがわかる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 トレッドの両端部における屈曲疲労性を維持しつつ、その押出加工性および押出寸法安定性を改良した空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】 天然ゴム10～60重量部、シス1,4一構造を90重量%以上含むポリブタジエンゴム20～75重量部およびトルエン膨潤指数が16～70の共役ジエン系ゴムゲル40～5重量部を含むゴム組成物を、タイヤトレッド押出物の両端部に配した空気入りタイヤ。

【選択図】 なし

特願 2004-054372

出願人履歴情報

識別番号

[000006714]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月 7日

新規登録

東京都港区新橋5丁目36番11号

横浜ゴム株式会社

特願 2004-054372

出願人履歴情報

識別番号

[000229117]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月22日

新規登録

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

日本ゼオン株式会社